

FAN P 801942440

19 PAR

(370)

(3)

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWAURZĄD  
PATENTOWY  
PRLOPIS PATENTOWY 105793  
PATENTU TYMCZASOWEGOPatent tymczasowy dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_  
Zgłoszono: 24.11.77 (P. 202419)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 06.11.78

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979

Int. Cl.<sup>2</sup> C07C 87/46  
C07C 87/68

Twórca wynalazku: Edward Witek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

200 POXXA7 600

142  
188

PL

63025

635

640

K

Dicarboxylic acid salts and

460

3 PP.

Sposób otrzymywania soli kwasów dwukarboksylowych i poliamin

polyamines

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania soli kwasów dwukarboksylowych i poliamin o wzorze ogólnym 1, w którym R<sup>1</sup> oznacza pierścień fenyłowy lub łańcuch metylenowy o 2-8 atomach węgla, R<sup>2</sup> oznacza wodór, grupę fenyłową lub butylową, t = 2-4, zaś y = 2-7 oraz z = 2-3.

Znany jest z literatury chemicznej sposób otrzymywania soli alifatycznych dwuamin i kwasów dwukarboksylowych alifatycznych lub aromatycznych, polegający na zmieszaniu alkoholowych roztworów substratów i odfiltrowaniu wypadającego natychmiast produktu. Otrzymane sole posiadają budowę jonową i są rozpuszczalne w wodzie. Ścisłe stechiometryczny, równomolowy skład dwuaminy i kwasu pozwala stosować te sole jako substraty w reakcji otrzymywania poliamidów i kopoliamidów. Sposób taki jest opisany w czasopiśmie „Żurnal Olszkiej Chemicznej”, t. 28, s. 2687, 1958 r. oraz t. 20, s. 571, 1950 r.

Znany jest także sposób otrzymywania soli dwumetylenotrójaminy i trójetylenocztetraminy i alifatycznych kwasów dwukarboksylowych, opisany w czasopiśmie „Polimery - Tworzywa Wielkocząsteczkowe”, t. 20, s. 118, 1975 r., który polega na zmieszaniu równomolowych roztworów substratów w alkoholu etylowym i kilkugodzinnym ogrzewaniu, a następnie zateżeniu do bardzo lepkiego roztworu i pozostawieniu do krystalizacji, która w zależności od substratów trwa 5-12 miesięcy, przy czym wydajność tych syntez nie przekracza 5%. Otrzymane w ten sposób sole trójetylenocztetraminy i kwasów dwukarboksylowych o liczbie grup metylenowych 2 i 3 nie mają składu równomolowego.

Sole dwumetylenotrójaminy i kwasów dwukarboksylowych o liczbie grup metylenowych równej 1, 3 lub 4, otrzymane tym sposobem, zachowują wprawdzie równomolowy stosunek składników, jednak bardzo małe wydajności syntezy oraz bardzo długi czas krystalizacji dyskwalifikują te związki jako substraty do reakcji polikondensacji.

Sposób otrzymywania według wynalazku soli kwasów dwukarboksylowych i poliamin o wzorze ogólnym 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, polega na tym, że poliaminy o wzorze ogólnym 2,

30580

M-1

BEST AVAILABLE COPY

2

105 793

w którym  $R^2$ ,  $y$  i  $z$  mają wyżej podane znaczenie, lub ich alkoholowe roztwory miesza się z alkoholowymi roztworami kwasów dwukarboksylowych o wzorze ogólnym 3, w którym  $R^1$  ma wyżej podane znaczenie, w takiej ilości, by na 1 mol poliaminy przypadają co najmniej 2 mole kwasu dwukarboksylowego, a następnie otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrzenia rozpuszczalnika w czasie 1–3 godzin, po czym roztwór zatęża się i ewentualnie pozostawia do krystalizacji w czasie 3–100 godzin, a wytrącony osad soli odsącza się i suszy.

W sposobie według wynalazku jako rozpuszczalnik stosuje się alkohole alifatyczne, na przykład alkohol metylowy, etylowy lub izopropylowy. W wyniku krystalizacji otrzymuje się produkty o charakterze kwaśnym, rozpuszczalne w wodzie, posiadające wolne grupy karboksylowe, w których to produktach na 1 mol poliaminy przypada więcej niż 1 mol kwasu dwukarboksylowego.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się głównie sole o stosunku molowym kwasu do poliaminy 2:1, jedynie kwas glutarowy w tych samych warunkach otrzymywania tworzy z dwupropylenotriaminą i z trietylenocztetraminą sole o składzie odpowiednio 3:1 i 4:1.

Sole kwasów dwukarboksylowych, otrzymywane sposobem według wynalazku, a szczególnie sole o składzie 2:1, mogą być wykorzystywane jako substraty do syntezy dwucykloimidowych pochodnych składników tych soli lub jako substraty do syntezy poliaminamidów w reakcji polikondensacji z poliaminami.

Przykład I. 33,2 g (0,2 mola) kwasu ftalowego rozpuszczono pod chłodnicą zwrotną w 100 cm<sup>3</sup> metanolu, po czym wklepiono 10,3 g (0,1 mola) dwuetylenotriaminy i utrzymywano mieszaninę w stanie wrzenia w czasie 1 godziny. Następnie oddestylowano 70 cm<sup>3</sup> metanolu, po czym zatężony roztwór chłodzono i poddano krystalizacji, a otrzymany osad przemyto metanolem. Otrzymano 42 g soli kwasu ftalowego i dwuetylenotriaminy o wzorze sumarycznym  $C_{22}H_{30}N_4O_8$  w postaci białego osadu o temperaturze topnienia 181–182°C, rozpuszczalnego w wodzie, co stanowi 98,5% wydajności teoretycznej. Wykładnik pH 2% wodnego roztworu otrzymanej soli wynosił 4,8.

Przykład II. Kwas ftalowy rozpuszczono w 80 cm<sup>3</sup> metanolu jak w przykładzie I oraz wklepiono roztwór 14,6 g (0,1 mola) trietylenocztetraminy w 40 cm<sup>3</sup> metanolu. Roztwór ogrzewano w ciągu 1,5 godziny pod chłodnicą zwrotną, zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem bez ogrzewania, po czym pozostawiono na 24 godziny do krystalizacji. Otrzymano w wyniku krystalizacji żółty osad odsączone i wysuszone w atmosferze powietrza. Otrzymano 40 g soli kwasu ftalowego i trietylenocztetraminy o wzorze sumarycznym  $C_{22}H_{30}N_4O_8$  o temperaturze topnienia 135–138°C, rozpuszczalnej w wodzie, co stanowi 98,5% wydajności teoretycznej. Wykładnik pH 2% wodnego roztworu otrzymanej soli wynosił 4,8.

Przykład III. 23,6 g (0,2 mola) kwasu bursztynowego rozpuszczono w 80 cm<sup>3</sup> metanolu i wklepiono roztwór 10,3 g (0,1 mola) dwuetylenotriaminy w 50 cm<sup>3</sup> metanolu. Następnie powstały roztwór ogrzewano w ciągu 1,5 godziny pod chłodnicą zwrotną, po czym oddestylowano 70 cm<sup>3</sup> metanolu, a zatężony roztwór pozostawiono do krystalizacji na 48 godzin. Otrzymano sól kwasu bursztynowego i dwuetylenotriaminy o wzorze sumarycznym  $C_{12}H_{16}N_4O_8$  w postaci białego, krystalicznego proszku, rozpuszczalnego w wodzie, którego temperatura topnienia wynosiła 105°C, zaś wykładnik pH 2% roztworu wodnego wynosił 5,2. Wydajność otrzymanej soli wynosiła 85% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. 23,6 g (0,2 mola) kwasu bursztynowego rozpuszczono jak w przykładzie III i wklepiono 10,3 g (0,1 mola) dwuetylenotriaminy. Roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w czasie 1 godziny, następnie zatężono i pozostawiono do krystalizacji na 48 godzin. Otrzymano z wydajnością 60% wydajności teoretycznej sól kwasu bursztynowego i dwuetylenotriaminy o składzie sumarycznym  $C_{12}H_{16}N_4O_8$  o analogicznych właściwościach jak w przykładzie III.

Przykład V. 20 g (0,15 mola) kwasu glutarowego rozpuszczono w 50 cm<sup>3</sup> metanolu w temperaturze wrzenia i wklepiono 10,9 g (0,075 mola) trietylenocztetraminy. Roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w czasie 1 godziny, a następnie zatężono do konsystencji płynnego miodu i pozostawiono do krystalizacji w czasie 48 godzin. Otrzymano 9,7 g białej, krystalicznej soli kwasu glutarowego i trietylenocztetraminy o składzie 4:1 o wzorze sumarycznym  $C_{26}H_{30}N_4O_{16}$ , co stanowiło 37% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia otrzymanej soli wynosiła 141–142°C, zaś wykładnik pH 2% roztworu wodnego wynosił 4,5.

Dalsze przykłady sposobu otrzymywania soli kwasów dwukarboksylowych i poliamin o wzorze ogólnym 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, przedstawiono w tablicy, w której podano składniki wyjściowe określone wzorem 2 i 3, środowisko prowadzenia reakcji oraz wzór sumaryczny otrzymanej soli, wydajność w % wydajności teoretycznej, temperaturę topnienia w °C oraz wykładnik pH 2% roztworu wodnego otrzymanej soli. Przykłady te przeprowadzono analogicznie jak przykłady I–V.

BEST AVAILABLE COPY

## Tablica

### Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania soli kwasów dwukarboksylowych i poliamin o wzorze ogólnym 1, w którym  $R^1$  oznacza grupę fenyłową lub rodnik metylenowy o 2-8 atomów węgla,  $R^2$  oznacza wodór, grupę fenyłową lub butylołą,  $t = 2-4$ , zaś  $y = 2-7$  i  $z = 2-3$ , z n a m i e n n y t y m, że poliaminy o wzorze ogólnym 2, w którym  $R^2$ ,  $y$  i  $z$  mają wyżej podane znaczenie, lub ich alkoholowe roztwory miesza się z alkoholowymi roztworami kwasów dwukarboksylowych o wzorze ogólnym 3, w którym  $R^1$  ma wyżej podane znaczenie, w takiej ilości, by na 1 mol poliaminy przypadło co najmniej 2 mole kwasu dwukarboksylowego, następnie ogrzewa się otrzymaną mieszaninę do temperatury wrzenia rozpuszczalnika, w czasie 1-3 godzin, przy czym zateża się otrzymany roztwór i ewentualnie pozostawia do krystalizacji w czasie 3-100 godzin, zaś wytrącony osad soli odsącza się i suszy.

